Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Beiträge zur Kenntniss der Pyridinreihe.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Sonnabend, den 20. Juli 1901, Mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Hans Frese

Assistent am chem. Institut der Kgl. Universität Breslau.

Opponenten:

Herr Dr. med. **Hans Freyberger,**
Volontärassistent an der Kgl. Universitäts-Kinderklinik.

Herr cand. phil. **Karl Andree.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1901

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1899 und in den Winter-Semestern 1899/1900 und 1900/1901 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für das mir bewiesene Interesse und Vertrauen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch

Herrn Prof. Dr. Abegg

und den Herren Privatdocenten

Dres. Scholtz und Herz

danke ich herzlichst für ihre stete liebenswürdige Unterstützung mit Rat und That.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0100

Unter allen Gruppen der sogenannten cyclischen Verbindungen nimmt diejenige der Pyridine seit geraumer Zeit den grössten Teil des Interesses der organischen Chemiker in Anspruch.

Im Jahre 1851 entdeckte Andersson unter den Produkten der trockenen Destillation des animalischen Theers eine ganze Reihe solcher nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-5} N$ zusammengesetzten Pyridinbasen. Er isolierte zahlreiche Homologe, von denen die vier ersten

Pyridin $C_5 H_5 N$
Picolin $C_6 H_7 N$
Lutidin $C_7 H_9 N$
Collidin $C_8 H_{11} N$

hier angeführt seien. Andersson hat dann auf die zwischen diesen Körpern und den aromatischen Aminen bestehende Isomerie hingewiesen und dieselben endlich noch auf Grund ihres Verhaltens zu Alkylhaloiden als tertiäre Basen characterisiert.

Die weitere Erforschung ihrer rationalen Zusammensetzung war jedoch mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. So gelang es einerseits nicht, sie in einfachere Spaltungsprodukte von bekannter Constitution zu zerlegen, andererseits waren die bei der nach und nach gelingenden synthetischen Gewinnung einiger Pyridinbasen auftretenden Processe recht complicierter Natur, und die Menge der entstehenden Basen zu gering, um Material zu einer ausgiebigen Untersuchung zu bieten.

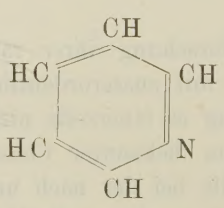
Im Jahre 1866 erhielt Perkin[1]) bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Azodinaphtyldiamin Pyridin in sehr geringer Menge. Es trat jedoch bei jeder Wiederholung der Versuche auf und konnte durch Analyse des Platindoppelsalzes und des sog. zweifach-chlorwasserstoffsauren Platinpyridins sicher nachgewiesen werden. In die Frage der Struktur des Pyridins brachte jedoch diese Untersuchung kein Licht.

1868 stellten Chapman und Smith[2]) auf Grund der von Chapman gemachten Erfahrungen, dass Phosphorsäure ebensowohl auf Salpetersäure-Verbindungen, wie auf Salpetrigsäure-Verbindungen einwirkt, die Vermutung auf, dass Pyridin nach der Gleichung

$$\underset{\text{Amylnitrat}}{C_5H_{11}NO_3} = C_5H_5N + 3H_2O$$

gebildet werden könne. Und in der That gelang es ihnen, indem sie wasserfreie Phosphorsäure mit völlig entwässertem Amyl-Nitrat zusammenbrachten, ein Endprodukt, Pyridin, zu erhalten, das durch die Analyse des salzsauren Salzes nachgewiesen wurde. Eine der Theorie auch nur annähernd entsprechende Ausbeute ergab sich jedoch nicht.

Baeyer[3]) äusserte sich 1870 über letztere Untersuchungen bezüglich ihres Wertes für die Aufklärung der Pyridinbasen sehr skeptisch. Der von Perkin entdeckten Reaction schreibt er mehr Bedeutung zu, indem er es darnach für sehr wahrscheinlich hält, dass die von Körner dem Pyridin zugeschriebene Formel



[1]) Ann. Chem. Pharm. (1866) 137, 359. — [2]) Ann. Chem. Pharm. (1868) Suppl. 6,329. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 155. 281.

richtig sei. Baeyer kam durch das reichliche Vorkommen der Picolinbasen im Dippel'schen Oel und in den Destillationsprodukten des Cinchonins auf den Gedanken, dass in tierischen Substanzen und in den Alkaloiden Gruppen enthalten seien, die in einer einfacheren und näheren Beziehung zu ihnen stehen. Diese Ueberlegung veranlasste ihn zu einer längeren Untersuchung, die den Beweis lieferte, dass thatsächlich eine im tierischen Körper in mannigfachen Formen vorkommende Substanz, das Glycerin, als Muttersubstanz des Picolins betrachtet werden kann. Bei diesen Untersuchungen fusste Baeyer auf vorhergegangenen Beobachtungen anderer Forscher.

Hübner und Geuther[1]) fanden 1859, dass Acroleinammoniak bei höherer Temperatur flüchtige, ölige, basische Produkte lieferte. Claus[2]) isolierte 1862 aus diesem basischen Produkt einen bei 140 Grad bis 150 Grad siedenden, in Wasser löslichen, und einen unlöslichen, über 200 Grad siedenden Körper. Von letzterer Ansicht ist Claus in einer 1864 veröffentlichten Abhandlung zurückgekommen, indem er das ganze, von 100 bis 200 Grad siedende Destillat als eine einheitliche Base von der Formel C_6H_9NO auffasste.

Baeyer wies aber im Verlauf seiner Versuche nach, dass Claus' erste Auffassung die richtige war. Baeyer verfuhr im Allgemeinen nach den Angaben von Hübner, Geuther und Claus. Um aus dem basischen Reactionsprodukte das Picolin zu erhalten, zerstörte er die demselben beigemengten Substanzen durch Behandeln mit Kaliumchromat und Schwefelsäure. Er fand, dass das gewonnene Picolin zum grössten Teil zwischen 132 und 150 Grad überging, der letzte Rest bis 165 Grad. Seine Vermutung, dass dieser letzte Teil aus der homologen Base, dem Lutidin, bestehen könne, erwies sich durch die Analyse als falsch. Dieselbe ergab vielmehr Zahlen, die auf das Vorhandensein einer wasserstoffreicheren Base neben Picolin in der Fraction von 150—160 Grad schliessen liessen. Eine nähere Untersuchung konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen

[1]) A. Ch. Ph. 114, 45. — [2]) A. Ch. Ph. Suppl. 2, 134

werden. Durch Verwandlung der zwischen 132 und 150 Grad siedenden Fraction in das Platinsalz und Umkrystallisieren des letzteren gelang es Baeyer, das Picolin völlig rein zu erhalten und in allen Punkten mit der aus Knochenöl erhaltenen Base zu identificieren.

In der gleichen Abhandlung berichtete Baeyer auch über die Darstellung von Picolin aus Tribromallyl. Simpson hatte durch gelindes Erwärmen von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak eine Base erhalten, die er Dibromallylamin nannte. Baeyer trieb die Erhitzung weiter und erhielt Picolin, indem der ganze Bromgehalt als Bromwasserstoff ausgetrieben wird.

Auch diese Base zeigte alle Eigenschaften des Picolins.

Baeyer erklärt in der Zusammenfassung dieser Resultate, dass aus diesen Synthesen noch kein Schluss auf die Constitution des Picolins gestattet sei, da die Natur des Acroleinammoniaks und des Dibromallylamins noch nicht hinreichend festgestellt sei und man nicht einmal daraus entnehmen könne, wie die Homologie des Picolins mit dem Pyridin aufzufassen sei. Er nimmt ferner an, dass, da Acroleinammoniak beim Erhitzen Picolin gebe, auch Acroleindämpfe und Ammoniak beim Zusammentreffen in hoher Temperatur diese Base erzeugten. Diese Bedingungen seien nun bei der trockenen Destillation fetthaltiger tierischer Substanzen gegeben, und es könne daher ein Teil des Picolins im Dippel'schen Oel einen derartigen Ursprung haben. Der grösste Teil der Knochenölbasen stamme aber jedenfalls von der leimgebenden Substanz her, die für sich destilliert, beträchtliche Mengen derselben gebe. Es sei daraus ersichtlich, dass die leimgebende Substanz sich beim Erhitzen ähnlich verhalte, wie das Acroleinammoniak, und es läge der Gedanke nahe, dass beide Körper auch in ihrer Constitution eine gewisse Aehnlichkeit besitzen könnten. In der Vergleichung der äusseren Eigenschaften beider Körper sieht Baeyer eine Bestätigung seiner Vermutung. Seiner Ansicht nach gewinnen diese Beziehungen noch an Interesse,

wenn man die Bemerkungen Hunt's in Betracht ziehe, dass der Leim die Zusammensetzung einer Amidoverbindung des Zuckers besitze.

$$C_6H_{12}O_6 + 2NH_3 = C_6H_{10}N_2O_2 + 4H_2O.$$

Wenn nun auch nach Baeyer's Ansicht die Zusammensetzung dieses Körpers nicht so einfach sein dürfte, so sei doch das Zusammentreffen aller dieser Umstände zu auffallend, um nicht bemerkt zu werden. Es werde das noch deutlicher, wenn man die Bildung des Acroleinammoniaks bis auf das Glycerin zurückführe.

$$\underset{\text{Glycerin}}{2C_3H_8O_3} + NH_3 = \underset{\text{Acroleinammoniak}}{C_6H_9NO} + 5H_2O$$

$$\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + 2NH_3 = \underset{\text{Hunt's Formel des Leims}}{C_6H_{10}N_2O_2} + 4H_2O$$

Der Geruch nach verbranntem Horn, der beim Erhitzen leimgebender Substanzen und des Acroleinammoniaks auftrete, sei wahrscheinlich immer mit der Bildung von Picolinbasen verbunden. Untersuche man die Natur der übrigen Verbindungen, welche in höherer Temperatur diesen Geruch verbreiten, so finde sich meist der Stickstoff mit einer Kohlenwasserstoffgruppe verbunden, während das Molekül ausserdem noch Sauerstoff enthalte. Es scheine dies also die allgemeinste Bedingung für die Bildung dieser Basen beim Erhitzen organischer Substanzen zu sein.

Gleichzeitig mit dieser Abhandlung veröffentlichte Baeyer auch Untersuchungen über das Aldehyd-Collidin. Er hatte dieselben angestellt im Verfolg früherer Veröffentlichungen auf diesem Gebiet. Liebig und Wöhler hatten zuerst das Auftreten einer flüchtigen Base beim Erhitzen stickstoffhaltiger Aldehydverbindungen bemerkt. Babo beobachtete beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf 120 Grad in geschlossenen Röhren, und Destillieren desselben auf 200 Grad, das Auftreten einer dem Dippel'schen Oel ähnlich riechenden Base. Heintz und Wislicenus fanden, dass das beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf Wasserbad-Temperatur entstehende Tetraallylammoniumhydroxyd sich bei 180 Grad zersetzt und basische Körper neben

Ammoniak liefert. Baeyer hatte schon beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine dem Coniin ähnlich riechende Base erhalten und Schiff endlich erhielt beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak als Nebenprodukt flüchtige Basen. Baeyer stellte nun fest, dass beim Erhitzen von Aldehydammoniak neben anderen complicierteren Basen hauptsächlich Collidin gebildet wird. Er verfolgte zunächst die Einwirkung des Harnstoffes auf Aldehydammoniak weiter, konnte aber trotz mannigfacher Abänderungen der Versuche zu keinem betreffs der Ausbeute günstigen Resultat kommen. Dagegen hatte er mit der von Schiff zur Darstellung seines Oxytetraldins angewendeten Methode sehr günstige Erfolge. Es wurde Aldehydammoniak mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols lange Zeit in einem Digestor auf 120—130 Grad erhitzt. Aus dem Reactionsproduct konnte eine grosse Menge Collidin isoliert werden, das durch wiederholte Fractionierung und schliessliche Verwandlung in das Platinsalz völlig rein erhalten wurde. Seine Eigenschaften stimmten bis auf kleine Abweichungen völlig mit denen des von Andersson aus dem Dippel'schen Oel erhaltenen Collidins überein. Baeyer untersuchte neben seinem Platinsalz auch ein solches der nach der Methode von Krämer aus Aethylidenchlorid und Ammoniak erhaltenen Collidinbase. Er fand auch hier völlige Uebereinstimmung mit den Angaben Anderssons's und seinen eigenen Beobachtungen. Krämer's Methode verdient nach Baeyer's Ansicht den Vorzug vor der seinigen. Er macht am Schluss seiner Abhandlungen noch auf die auffallende Erscheinung aufmerksam, dass bei der Bildung des Collidins aus Aldehydammoniak diese Base, aus 4 Molekülen Aldehyd entstehend, neben einer geringen Menge flüchtigerer Basen doch das erste Glied in der Reihe der Condensationsprodukte bilde. Seiner Ansicht nach ergiebt sich jedoch aus Kekulé's Entdeckung, dass das erste Condensationsprodukt des Aldehyds der Crotonaldehyd ist, eine Aufklärung für jene Erscheinungen und ferner die Möglichkeit, die Bildung von Collidin und Picolin aus den Aldehyden

auf dieselbe Reaction zurückzuführen. Wenn sich aus Aldehyd beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit Alkohol zuerst Crotonaldehyd bilde, so könne aus diesem bei Gegenwart von Ammoniak eine dem Acroleinammoniak entsprechende Verbindung entstehen, die offenbar nichts Anderes sei, als das Tetraallylammoniumhydroxyd von Heintz und Wislicenus oder nach Schiff's Benennung das Oxytetraldin.

$$2C_2H_4O = C_4H_6O + H_2O$$

Aldehyd — Crotonaldehyd

$$2C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O$$

Oxytetraldin

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O$$

Acrolein — Acroleinammoniak

Wie aber Acroleinammoniak unter Wasseraustritt in Picolin übergehe, so gäbe Crotonaldehydammoniak Collidin.

$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O$$

$$C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O$$

Baeyer's Ansicht nach unterliegt es nach der übereinstimmenden Bildung des Collidins und Picolins keinem Zweifel mehr, dass beide Basen in dieselbe Reihe gehören. Er warnt aber auch hier davor, aus dem vorliegenden Material willkürliche Schlüsse auf die Constitution dieser Reihe zu ziehen.

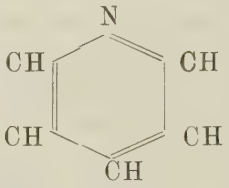
Dewar[1]) spricht 1871 die Ansicht aus, dass das Pyridin ein Benzol sei, in dem eine der Methingruppen durch ein Stickstoffatom ersetzt sei. Er denkt sich die Constitution der als verwandt erkannten Körper in folgender Weise:

C_2H_2	C_6H_4	C_6H_4	C_2H_2	C_5H_3N
C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2	NCH	C_2H_2
C_2H_2	C_2H_2	C_6H_4	C_2H_2	C_2H_2
Benzol	Naphtalin	Anthracen	Pyridin	Chinolin

C_2H_2	C_6H_4
NH	NH
C_2H_2	C_2H_2
Pyrrol	Jndol

[1]) Bull. soc. chim. 1871. [2] 15, 271.

1877 veröffentlichte Ramsay[1]) Untersuchungen über Synthese von Pyridin, aus Acetylen und Cyan-Wasserstoff bei Rotglühhitze. Im selben Jahre von A. W. Hofmann[2]) angestellte Versuche über das Verhalten des Piperidins gegen Brom lieferten eine Verbindung von der Formel $C_2H_2Br_2(OH)N$, die als Abkömmling des Pyridins aufgefasst werden kann und nahe Beziehungen zwischen Pyridin und Piperidin erraten lässt. Dewar[3]) äussert um diese Zeit seine Ansicht über die Constitution der Pyridindicarbonsäure dahin, dass sich dieselbe zum Pyridin gerade so verhalte, wie die Phtalsäure zum Benzol. 1878 teilt Ramsay[4]) weitere Untersuchungen über Picolinderivate mit, auf Grund derer er dem Pyridin folgende Constitutionsformel beilegt:



A. Wischnegradsky[5]) wiederholte 1880, da die Darstellung des Picolins aus Acroleinammoniak die Constitution desselben noch nicht erkennen liess, ähnliche Versuche bei seinen Arbeiten über das Aldehydcollidin. Er meint, dass, wenn das Collidin den Pyridinkern enthalte, dasselbe entweder ein propyliertes, ein methyläthyliertes oder ein trimethyliertes Pyridin sein müsse. Da nun Baeyer bei der Oxydation des Collidins überraschender Weise keine vom Pyridin abstammende Säure erhalten hatte, wiederholte Wischnegradsky diesen Versuch mit Chromsäure und Schwefelsäure und erhielt auch, wie zu erwarten, eine Säure $C_8H_4NO_4$. Weil dieselbe bei der trockenen Destillation ihres Kalksalzes hauptsächlich Picolin lieferte, ist es wahr-

---

[1]) Phil. mag. 1877. [5] 4, 241. — [2]) Ber. 10, 984. — [3]) Jahresber. 1867, 516. — [4]) Phil. mag. 1878. [5] 6, 19. — [5]) Ber. 12, 1506.

scheinlich, dass diese Säure Methylpyridindicarbonsäure ist. Wischnegradsky stellte daher die Ansicht auf, dass das Collidin wahrscheinlich — sowohl das natürliche, wie das synthetische — Trimethylpyridin $C_5H_2N(CH_3)_3$ sei.

W. Königs[1]) gelang es dann, Pyridin aus dem Piperidin, das er als ein hexahydriertes Pyridin erkannte, darzustellen. Er stellte ferner fest, dass Pyridin eine tertiäre, Piperidin eine secundäre Base ist. Durch diese Versuche sowohl wie durch die Baeyer[2]) gelungene Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril, ferner durch die Oxydation des Chinolins und der Cinchoninsäure von Weidel und Wischnegradsky zu Pyridincarbonsäure konnte nun wohl die Körner'sche Formel für bewiesen gelten. Für das Piperidin ergiebt sich gleichzeitig daraus durch Lösung der doppelten Bindungen die jetzt allgemein anerkannte Formel.

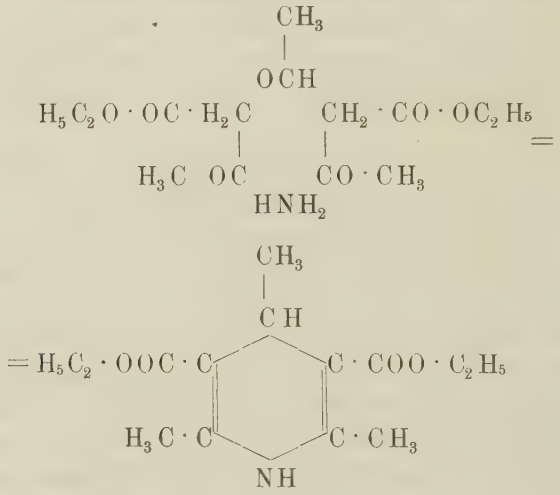
H. Weidel[3]) fand 1879 bei sorgfältigster Reinigung des aus animalischem Theer gewonnenen Picolins, dass die bisher als reines Picolin angesprochene Fraction zwischen 130 uud 140 Grad 2 verschiedene Basen enthalte. Er nannte die eine α-Picolin, die andere β-Picolin; jene siedet bei 133,9 Grad, diese bei 139,2 Grad. Bei der Oxydation gaben sie Picolinsäure resp. Nicotinsäure. — Der vorstehende kurze Ueberblick zeigt den Stand der Kenntnisse über die Pyridinbasen bis zum Jahre 1880. Es ergiebt sich daraus, dass zu jener Zeit gerade für die Pyridinverbindungen noch eine einfache und glatte Synthese fehlt, die zugleich über ihre Constitution einigen Aufschluss gewährte.

Da veröffentlichte Hantzsch[4]) im Jahre 1882 seine grosse Arbeit über „Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigaether und Aldehydammoniak", eine Untersuchung, welche einen grossen Schritt vorwärts in der Kenntnis der Pyridine bedeutete. Nach Hantzsch's Untersuchungen beruht die Bildung von Pyridinderivaten aus

---

[1]) Ber. 12, 2341. — [2]) Ber. 12, 1320. — [3]) Ber. 12, 1989. — [4]) A. 215, 1–82.

Acetessigäther und Aldehydammoniak darauf, dass neben der Vereinigung zweier Moleküle des Esters unter Wasseraustritt zugleich eine Wasserabspaltung zwischen ihm und dem Aldehydammoniak erfolgt, wobei das Hydroxyl und das Amid derselben als wesentlich für die Möglichkeit einer derartigen Reaction erscheine. Das bei der Condensation von Aldehydammoniak und Acetessigester entstehende grundlegende Ausgangsprodukt für Hantzsch's Untersuchungen bildet der Dihydrocollidindicarbonsäureester. Er entsteht durch einfaches Erwärmen von 2 Molekülen Acetessigester und 1 Molekül Aldehydammoniak.



Die Ermittelung der Constitution des neuen Körpers war zuerst mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Versuche, denselben zu verseifen, misslangen völlig, trotzdem er zweifellos als Säureester angesprochen werden musste. Auf Grund dieser Versuche muss auch die Existenzfähigkeit der freien Dihydrocollidindicarbonsäure bezweifelt werden. Auch die Analyse bereitete Schwierigkeiten, indem es nur bei sehr langsamer Verbrennung gelingt, mit den berechneten Werten gut übereinstimmende Resultate zu erhalten. Dennoch stellt Hantzsch mit Recht oben erwähnte Formel

auf. Er konnte durch Oxydation dem oben formulierten Körper 2 Wasserstoffatome entziehen, wodurch er eine Verbindung $C_{14}H_{19}O_4N$ erhielt, welche in allen ihren Eigenschaften den Typus der Pyridinderivate zeigt. Dieselbe lässt sich glatt zu dem Kaliumsalze einer Säure $C_{10}H_{11}O_4N$ verseifen, welche dann wieder in 2 Moleküle Kohlendioxyd und eine Base $C_8H_{11}N$ gespalten werden konnte. Letztere stellt ein Collidin dar, die Säure $C_{10}H_{11}O_4N$ demgemäss eine Collidindicarbonsäure und die Verbindung $C_{14}H_{19}O_4N$ den Ester derselben. Dass diese Körper sämtlich 3 Methylgruppen enthalten, bewies Hantzsch dadurch, dass er die Collidindicarbonsäure durch stufenweise Oxydation in Lutidintricarbonsäure, Picolintetracarbonsäure und Pyridinpentacarbonsäure überführte. Erhält erstere Säure demgemäss als Trimethylpyridindicarbonsäure die aufgelöste Formel

$$C_5\begin{matrix}(CH_3)_3\\ N\\ (COOH)_2\end{matrix}$$

ihr Ester $C_{14}H_{19}O_4N$ die folgende,

$$C_5\begin{matrix}(CH_3)_3\\ (COOC_2H_5)_2\end{matrix}N$$

so ist das ursprüngliche Condensationsprodukt hiernach Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester

$$C_{14}H_{21}O_4N = C_8H_{11}(COOC_2H_5)_2N = C_5\begin{matrix}(CH_3)_3\\ (COOC_2H_5)_2\end{matrix}N,H_2$$

Hantzsch fand in derselben Arbeit ferner, dass aus dem Kaliumsalz der Collidindicarbonsäure bei der trockenen Destillation mit Kalk ein Collidin entsteht, das weder mit dem gewöhnlichen, bei 176 Grad siedenden, noch mit den Isomeren identisch zu sein schien. Er bezeichnete diese bei 171—72 Grad siedende Base mit β-Collidin, während er die aus Aldehydammoniak entstehende α-Collidin nennt.

A. Ladenburg[1]) übertrug die von A. W. Hofmann zur Darstellung der Homologen des Anilins angewandte

[1]) Ber. 14, 1857.

Reaction auf das Pyridin, indem er Pyridinäthyljodür über den Schmelzpunkt des Blei's erhitzte. Er erhielt so schliesslich neben Kohlenwässerstoffen, die entfernt werden mussten — aber den interessanten Zusammenhang zwischen Pyridin und Benzol verraten — die Platindoppelsalze zweier wahrer Pyridinhomologen, des Aethylpyridins und des Lutidins.

Bei seinen fortgesetzten Arbeiten über die Synthese des γ-Aethylpyridins und die Beziehungen des Pyridins zum Benzol erkannte A. Ladenburg[1]) zunächst, dass das sich beim Erhitzen im eingeschlossenen Rohr nebenbei bildende Gas Aethan ohne Beimengung von Aethylen und Acetylen sei. Der Kohlenwasserstoff, der in kleinen Mengen übergeht, wenn der auf 290 Grad erhitzte Röhreninhalt der Destillation mit etwas Salzsäure unterworfen wird, der aber bei höherem Erhitzen von nur 10—15 Grad neben Ammoniak in viel grösserer Menge auftritt, ist ein Zersetzungsprodukt und wahrscheinlich Aethylbenzol mit wenig Benzol.

$$2C_5H_5N + 2C_2H_5J = NH_4J + C_6H_5C_2H_5 + C_5H_5N \cdot HJ + C.$$

Das Auftreten der aromatischen Kohlenwasserstoffe an dieser Stelle liefert eine direkte Begründung der Körner'schen, eigentlich Dewar'schen Formel.

1884 wiederholte Ladenburg[2]) die Versuche, Piperidin aus Pyridin zu gewinnen, im Anschluss an die Veröffentlichungen von Königs. Die Darstellung gelang mittelst Reduction des Pyridins durch Natrium und Alkohol.

Um dieselbe Zeit[3]) gelingt demselben Forscher die Darstellung und Isolierung einer ganzen Reihe von Pyridinbasen, z. B. zweier Propylpyridine, die in dem Coniin sehr nahe stehende Hexahydroprodukte verwandelt werden konnten, in welchen nach Ladenburg die β-und γ-Verbindungen vorliegen. Ferner zweier Isopropylpyridine, der α- und γ-Verbindung. Gemeinsam mit Roth gelingt Ladenburg[4]) die Trennung der im käuflichen Picolin vorhandenen Methylpyridine (α- und β-Vbdg.) Von den bei der Reduction der

[1]) Ber 16, 2059. — [2]) Ber. 17, 156. — [3]) Ber. 17, 772. — [4]) Ber. 18, 47.

höher siedenden Fraction entstehenden Basen konnte ein bei 142—43 Grad siedendes Lutidin (α-α'-Dimethylpyridin) isoliert werden.

Weidel und Pick[1]) erkennen, dass Andersson's Collidin keine einheitliche Substanz war; sie reinigen auf umständliche Weise die Fraction bei 170—180 Grad des animalischen Theers und erhalten ein bei 162—170 Grad siedendes Lutidin, ein bei 173—78 Grad siedendes Gemenge von Lutidin und Collidin und endlich α-Methyläthylpyridin vom Siedepunkte 177, 8 Grad.

Dieselben[2]) finden später, dass Andersson's Collidin (bei 179 Grad siedend) aus zwei Isomeren besteht, und dass die zwischen 159 und 160 Grad und zwischen 160 und 180 Grad siedenden Fractionen der basischen Produkte zwei Lutidine enthalten.

A. Ladenburg[3]) kommt auf Grund neuerlicher Versuche 1885 zu dem Resultat, dass die aus Propyl- und aus Isopropylpyridinjodür erhaltenen Basen identisch sind und die Verbindung als Isopropylpyridin angesehen werden darf. Daraus folgt dann ferner, dass Conyrin: α-Propylpyridin, Coniin: α-Propylpiperidin ist.

A. Ladenburg und C. F. Roth[4]) isolierten nun aus den Tierölbasen das dritte, bei 174—176 Grad siedende Lutidin, und erkannten, dass das früher von ihnen beschriebene α-γ- Lutidin identisch sei mit dem von Hantzsch synthetisch gewonnenen und ebenfalls als α-γ- Lutidin beschriebenen Körper.

Einen sehr wichtigen Beitrag zur Kenntniss der Constitution des Piperidins lieferten die Arbeiten Ladenburg's über die Imine. Nachdem es Ladenburg[5]) schon bei der Darstellung des Pentamethylendiamins aus Trimethylencyanür gelungen war, die Bildung von Piperidin nachzuweisen, das mit dem natürlichen völlig identisch war, gelang es ihm kurze Zeit später[6]) direkt aus Pentamethylendiamin durch

[1]) Ber. 13, 2421. — [2]) Monatshefte V, 656. — [3]) Ber. 18, 1587. — [4]) Ber. 18, 1590. — [5]) Ber 18, 2956. — [6]) Ber 18, 3100.

Erhitzen seines Chlorhydrates Piperidin darzustellen. Die Spaltung des Pentamethylendiamins verläuft dabei verhältnismässig glatt. Durch Feststellung der Siedepunkte des natürlichen und des durch die Nitrosoverbindung gereinigten synthetischen Piperidins gelang es, die völlige Identität beider Basen nachzuweisen. Auch die Schmelzpunkte des Gold- und Platinsalzes bestätigten dies Resultat. Es war damit die vollständige Synthese des Piperidins gelungen, die Richtigkeit seiner bisher angenommenen Formel und es selbst als Pentamethylenimin erwiesen.

Engelmann[1]) stellte durch Einwirkung von Homologen des Acetaldehyds auf Acetessigester verschiedene der Pyridinreihe angehörende Körper dar, analog den Vorgängen bei der Hantzsch'schen Pyridinsynthese. Er erhielt so Hydroisopropyllutidindicarbonsäureester, der bei der Verseifung Lutidindicarbonsäure lieferte. Ihr Kaliumsalz zerfiel bei der Destillation mit Kalk in Kohlensäure und ein mit dem von Epstein[2]) erhaltenen identisches Lutidin. Valeraldehyd, Acetessigester und alkoholisches Ammoniak liefert Hydroisobutyllutidindicarbonsäureester, aus dem analog wie oben die Säure und ein Isobutyllutidin erhalten werden konnten.

Oechsner de Koninck[3]) zeigte, dass die Jodalkyle der Pyridinbasen mit Kali sehr empfindliche Farbenreactionen geben, was bei den Piperidinen nicht der Fall ist. Es bietet sich hierdurch ein vorzügliches Mittel, Pyridinbasen von ihren entsprechenden Hexahydrüren zu unterscheiden.

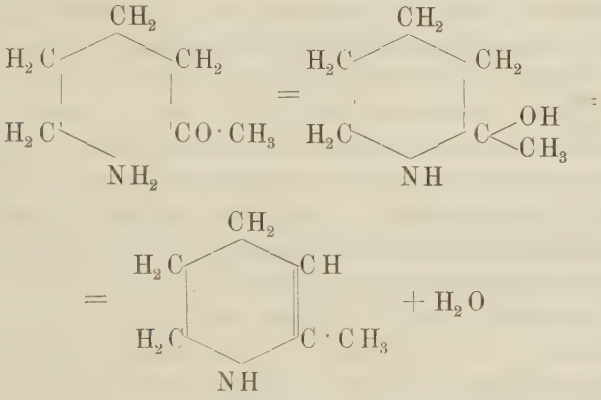
Tetrahydrirte Pyridine, also Körper, die sich vom Piperidin durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden, wurden zuerst von Ladenburg dargestellt und von ihm Piperideine genannt. Nachdem es ihm schon früher[4]) gelungen war, die erste hierher gehörende Verbindung, das Dimethylpiperidein darzustellen, dem Hofmann[5]) das γ-Conicein anreihte, stellte Ladenburg 1887, in der Ueberzeugung, es gehörten in diese Reihe einige Abkömm-

---

[1]) A. 321, 37. — [2]) Ber. 18, 883. — [3]) Compt. rend. 103, 640. — [4]) Ber. 14, 1347. — [5]) Ber. 18, 111.

linge des Tropins, weitere Glieder dieser Klasse dar. Er erhielt und beschrieb das α-Pipecolein, das α-Aethylpiperidein und das α-Isopropylpiperidein.

Nach Lipp[1]) erhält man einfache und substituierte tetrahydrierte Picoline auch durch Einwirkung von Ammoniak resp. Aminen auf ω-Brombutylmethylketon. Z. B. entsteht dabei im ersteren Falle nicht das zu erwartende δ-Keton (Amidobutylmethylketon), sondern eine um ein Molekül Wasser ärmere Base, wenn auch eine intermediäre Bildung des δ-Ketons anzunehmen ist.



Liebrecht[2]) erhielt durch Reduction von Nicotin mit Natrium und Alkohol eine Base, die er Dipiperidyl nannte:

$$\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ | \\ C_5H_{10}N \end{matrix}$$ (Hexahydronicotin).

Weber[3]) publicierte 1887 eine längere Abhandlung über sämtliche isomeren Pyridinpolycarbonsäuren.

Um dieselbe Zeit wurden von Schülern Ladenburg's eine Reihe weiterer Arbeiten über die Pyridinbasen veröffentlicht. Baurath[4]) stellte in Verfolg der Reaction zwischen α-Picolin und Paraldehyd, die zur Synthese des Coniins geführt hatte, durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Picolin eine Base dar, welche er α-Styril-Pyridin

[1]) Ber. 25, 2190; A. 289, 173; A. 294, 135. [2]) Inaug. Diss. Kiel 1886. — [3]) A. 241, 1. — [4]) Ber. 20, 2719.

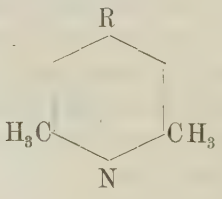
nannte. Moritz Schultz[1]) übertrug die von Ladenburg zur Darstellung monoalkylirter Pyridinbasen angegebene Methode[2]) auf die Synthese von dialkylirten Pyridinbasen. Er erhielt so α-Methyl-α' Aethylpyridin und das α-Methyl-γ-Aethylpyridin. Die Reduction dieser beiden Collidine führte zu hexahydrirten Basen, zwei Copellidinen vom Siedepunkt 147—51 Grad und 155—60 Grad. Die Oxydation ergab 2 Pyridincarbonsäuren, von denen die dem αα'-Collidin zugehörende sich als identisch mit der von Ladenburg und Roth[3]) erwies, während die dem αβ-Collidin entsprechende grosse Unterschiede von der durch dieselben Forscher beschriebenen Lutidinsäure aufwies.

Schultz betrachtet jedoch darum seine Säure nicht als eine bisher unbekannte, sondern nimmt an, dass sie mit geringen Mengen von αα'-Dipicolinsäure verunreinigt sei.

Stoehr[4]) erhielt bei der Destillation von Strychnin über Kalk β-Methylpyridin, das β-Picolin, das er zu β-Pipecolin reduzierte. Die über letztere Base von Hesekiel[5]) gemachten Angaben werden wesentlich berichtigt.

Dürkopf und Schlaugk[6]) stellten auf Grund der Thatsache, dass die dem Aldehydcollidin entsprechende Methylpyridincarbonsäure bei der Oxydation Isocinchomeronsäure giebt, fest, dass das Aldehydcollidin als α-Methyl-β' Aethylpyridin aufzufassen sei.

Jäckle[7]) vervollständigte die homologe Reihe der trialkylirten Pyridine mit steigenden Alkylen in der γ-Stellung, nach dem bekannten Verfahren aus dem betreffenden Aldehyd, Acetessigester und Ammoniak. Von symmetrischen Pyridinen der Formel



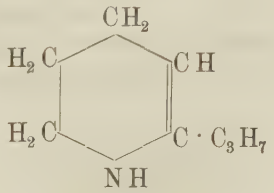
[1]) Ber. 20, 2720. - [2]) Ber. 16, 1410 u. 17,772. — [3]) Ber. 18, 47. — [4]) Ber. 20, 2727. — [5]) Ber. 18, 910. — [6]) Ber. 21, 294. — [7]) A. 246, 32.

erhielt er das n-Propyllutidin, das n-Hexyllutidin nebst Derivaten. Durch Reduction der betreffenden Pyridinbasen wurden ferner folgende Piperidine erhalten: s-Isobutyllupetidin und s-Hexyllupetidin.

Kurze Zeit später erschien dann Ladenburgs berühmte zusammenfassende Arbeit über die Pyridin- und Piperidinbasen[1]). Er fasst darin seine und seiner Schüler Arbeiten zusammen. Das allgemein dabei angewandte Verfahren zur Synthese von Homologen des Pyridins besteht im Erhitzen der betreffenden Alkylpyridiniumjodüre auf 300 Grad, wodurch sich dieselben in die Jodhydrate von Alkylpyridinen umlagern. Die entsprechenden Piperidinverbindungen wurden durch Reduction der betreffenden Pyridinbasen mittelst Natrium und Alkohol erhalten. Es gelang ferner auch die Spaltung der drei ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltenden hexahydrirten Basen, des α-Pipecolins, des α-Aethylpiperidins und des α-Propylpiperidins, mittelst der weinsauren Salze. Durch die Darstellung der letztgenannten Base, die sich nur durch ihre optische Inactivität vom Coniin unterscheidet, war die erste vollständige Synthese eines Alkaloids gelungen.

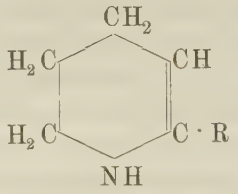
Die Arbeiten über die optisch activen Modificationen der drei genannten Basen hat Ladenburg später[2]) zum Teil wieder aufgenommen und seine ersten Angaben dabei berichtigt. Ueber die Spaltung des α-Aethylpiperidins wird im experimentellen Teil berichtet.

Lellmann[3]) fand bei seinen Arbeiten über die Coniceine, dass das gechlorte Piperidin, das er aus Piperidin und Chlorkalk erhielt, leicht in secundäres Piperidein übergeht. α-Methylpiperidin und Coniin verhalten sich ebenso. Für das Conicein würde sich analog die Formel

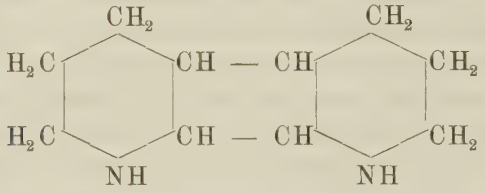


[1]) A. 247, 1. — [2]) Ber. 26, 860; 27, 3066. — [3]) Ber. 22, 1000.

ergeben. Nach Lellmann[1]) ist dieses Conicein mit dem γ-Conicein Hofmann's identisch. Es gilt daher, nachdem die Constitution des γ-Coniceins ermittelt ist, für die von Ladenburg beschriebenen secundären Piperideine die allgemeine Formel



Derselbe Forscher erhielt in Gemeinschaft mit Schwaderer[2]) ein Dipiperidein, für das sie die Formel



aufstellten.

Ladenburg[3]) stellte gemeinsam mit Schwartz und Adam die beiden β-Picoline sowohl aus Glycerin wie aus Strychnin dar. Daraus, dass die Siedepunkte beider Basen, auch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze und zum Teil dieselben selbst Verschiedenheiten zeigen, folgerte Ladenburg, dass die Picoline nicht identisch, sondern isomer seien. Jedoch entschied sich Ladenburg später für die Identität der beiden Basen, nachdem Stoehr[4]) verschiedene seiner früheren Angaben über das β-Picolin aus Strychnin berichtigt hatte.

Auerbach[5]) fand unter den Oxydationsproducten des Aldehydcollidins ausser den bereits bekannten noch andere, besonders eine bei 185 Grad schmelzende Methylpyridin-

---

[1]) Ber. 23, 680. — [2]) Ber. 22, 1318. — [3]) Ber. 23, 2688. — [4]) Ber. 23, 3151. — [5]) Ber. 25, 3490.

dicarbonsäure. Darnach muss im Aldehydcollidin auch 3fach substituierbares Pyridin, Trimethylpyridin, enthalten sein. Er stellte die Menge desselben und die Eigenschaften des rohen und reinen Aldehydcollidins fest.

Einfache Nitro- und Amidoderivate des Pyridins, die bisher nicht erhalten waren, stellte Marckwald[1]) dar. Er fand, dass sich das Pyridin wie ein mit einem stark negativen Radikal verbundenes Benzol verhält, das dem Eintritt weiterer negativer Gruppen starken Widerstand entgegensetzt. Der Einfluss des Stickstoffatoms tritt auch darin zu Tage, dass das Halogen in den α- und γ-Substitutionsprodukten sehr leicht beweglich ist. Er konnte so das Chlor in der α'-Chlornicotinsäure durch Einwirkung von wässrigem concentriertem Ammoniak leicht durch die Amidogruppe ersetzen. Aus der so erhaltenen Amidosäure destilliert beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure α-Amidopyridin über. Aus diesem Körper lässt sich dann leicht auch das Nitroprodukt gewinnen.

Knudsen[2]) gelang es dann auch, substituierte Amidoabkömmlinge des Aldehydcollidins zu erhalten.

Ladenburg[3]) fand bei der Untersuchung der Einwirkung von Aethylenjodür auf Pyridin, dass aus diesen Körpern selbst bei 300—320 Grad keine an Kohlenstoff reicheren Basen gebildet werden. Erhitzt man dieselben dagegen bei Gegenwart von Alkohol auf diese Temperatur, so entsteht ein Basengemisch, aus dem sich durch sorgfältigste fractionierte Destillation α- und γ-Aethylpyridin isolieren lassen. Die Oxydation der beiden Basen ergab Picolinsäure und Isonicotinsäure.

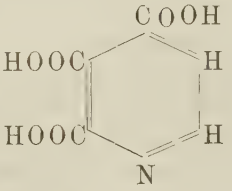
Ladenburg und Scholtze[4]) erhielten durch Oxydation des α-α'-Lutidins, aus welchem schon früher die α-α'-Pyridindicarbonsäure gewonnen wurde, mittelst 3 % iger Permanganatlösung bei 50 Grad auch die Monocarbonsäure.

Engels[5]) führte die Spaltung des α-γ-Lupetidins in

[1]) Ber. 26_2, 2187. — [2]) Ber. 28, 1759. — [3]) Ber. 32, 42. — [4]) Ber. 33, 1081. — [5]) Ber. 33, 1087.

seine optischen Isomeren aus. Er erhielt für die Rechtsbase $[\alpha]_D = +23,\ 17^0$ für die Linksbase $[\alpha]_D = -\ 21^0$.

Guareschi[1]) entdeckte ein neues Trimethylpyridin bei der Reduction des β-Cyan-γ-β'-α'-trimethyl-α-oxypyridins durch Erhitzen desselben mit Zinkpulver im Wasserstoffstrom bei dunkler Rotglut. Das Hauptprodukt erwies sich als bei 185 –188 Grad siedendes, bisher unbekanntes 3, 4, 5-Trimethylpyridin, das durch Oxydation in die α-Carboncinchomeronsäure von Weidel:



übergeführt werden konnte.

Der vorstehende kurze Ueberblick über die Geschichte der Pyridine, die übrigens bis zum Jahre 1866 eine erschöpfende Darstellung in der ausgezeichneten kleinen Schrift von Hesekiel „Die Pyridine in der chemischen Litteratur“ findet, lässt erkennen, dass es bis heute zum allergrössten Teil gelungen ist, Klarheit über diese wichtige Klasse von Körpern zu schaffen. Es bleibt aber auch ferner Manches aufzuklären und das grosse Gebiet im Einzelnen noch auszubauen.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Ladenburg habe ich es unternommen, in Anknüpfung an frühere Untersuchungen von Ladenburg, Königs, Knudsen und Dehnel einige Beiträge zur Kenntnis der Pyridinreihe zu liefern.

Dieselben zerfallen in 3 Teile:

1) Versuche zur Darstellung der Hexahydrocollidindicarbonsäure.

2) Ueber Rechts- und Links-α-Aethylpiperidin

3) Ueber Einwirkung von Brom auf α-Aethylpyridin,

und sollen im folgenden Teil mitgeteilt werden.

[1]) Ch Centrbl. 1900_1, 1161.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung einer Hexahydrocollidindicarbonsäure.

Ausgehend von der Erwägung, dass die Collidindicarbonsäure wegen ihrer schlechten Löslichkeitsverhältnisse als Ausgangsprodukt für die neue gesuchte Säure wenig geeignet sei, wurde der Collidindicarbonsäureester als solche benutzt. Die Reduction wurde mittelst der Ladenburg'schen Methode durch Natrium und Alkohol vorgenommen, wobei vorauszusehen war, dass der Collidindicarbonsäureester zuerst verseift wurde. Die dadurch entstehende freie Collidindicarbonsäure konnte dann in statu nascendi sofort in die hexahydrierte Säure übergehen.

Der zu diesen Versuchen nötige Collidindicarbonsäureester wurde in grösseren Mengen nach der von Hantzsch[1]) angegebenen Weise dargestellt, mit der einen Abänderung, dass der Ester nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat nicht unter gewöhnlichem Druck, sondern im Vacuum destilliert wurde. Es zeigte sich nämlich, dass bei der zur Destillation unter gewöhnlichem Druck erforderlichen starken Erhitzung oft trotz angewandter Vorsichtsmassregeln das Destillationsgefäss sprang. Im luftverdünnten Raum siedete der Ester dagegen bei vorsichtigem Erhitzen völlig ruhig, und der allergrösste Teil ging glatt bei 14 mm Druck

[1]) A. 215, 1.

zwischen 180 und 182 Grad über. Zur Reduction wurden 10 gr. des Esters in 150 gr. siedenden absoluten Alkohols gelöst, die Lösung unter weiterem Erhitzen zu der vierfachen theoretisch nötigen Menge Natrium gegeben und so lange erhitzt, bis alles Natrium verschwunden war. Die Flüssigkeit blieb vollkommen farblos und wasserhell und färbte sich auch beim Erkalten nicht. Es wurde nun mit concentrierter Salzsäure versetzt, bis zur schwachsauren Reaction, das gebildete Kochsalz scharf abgesaugt und sodann zur Gewinnung der letzten Anteile an salzsaurem Salz der vermuteten hexahydrierten Säure wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Diese Auszüge wurden mit dem ersten Filtrat vereinigt, der grösste Teil des Alkohols abdestilliert, und die restierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Schon hierbei färbte sich die Flüssigkeit, trotzdem zu starkes Erhitzen vermieden wurde, mehr und mehr, und nach gänzlicher Verjagung des Alkohols hinterblieb ein brauner Syrup, der auch nach völligem Erkalten nicht erstarrte. Derselbe löste sich reichlich in heissem wie in kaltem Wasser. Seine mit Tierkohle gekochte wässrige Lösung hinterliess jedoch wieder denselben braunen Syrup, der auch bei tagelangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisierte. Versuche, ein Salz zu erhalten oder aus einem der gebräuchlichen Lösungsmittel einen krystallisierten Körper zu gewinnen, waren ebenfalls vergeblich.

Es wurde daher in der Vermutung, dass der eigentliche Verlauf der Reduction nicht heftig genug gewesen sei, versucht, die Reduction mit Natrium und absolutem Amylalkohol durchzuführen. Es wurde im Uebrigen ganz wie oben verfahren, mit dem Unterschied, dass der Amylalkohol nach dem Absaugen vom Kochsalz im Vacuum abdestilliert wurde, um eine Färbung des Reactionsproduktes durch zu grosse Hitze zu vermeiden. Nach möglichst vollständiger Verjagung des Amylalkohols wurde der Rückstand in absolutem Aethylalkhol aufgenommen, doch hinterblieb nach dem Eindampfen auch jetzt nur ein Syrup, aus dem wie

oben, keinerlei zu einer Analyse brauchbares Material zu erhalten war.

Es wurde infolgedessen versucht, die freie Collidindicarbonsäure direkt zu reducieren. Zu diesem Zweck wurden 10 gr. derselben in einer grösseren Menge (ca. 300—400 gr.) siedenden absoluten Aethylalkohols suspendiert, und dieses Gemenge heiss zu der drei- bis vierfachen theoretisch nötigen Menge Natrium hinzugeben. Nachdem im Weiteren, wie oben angegeben, verfahren war, hinterblieb auch jetzt nur ein dunkler Syrup, der weder zum Krystallisieren zu bringen, noch auf irgend einem Wege zu reinigen war. Auch die Anwendung absoluten Amylalkohols bei der Reduction lieferte keine besseren Resultate. Dagegen lieferte ein Versuch, bei dem das Natrium in ein siedendes Gemenge von absolutem Aethylalkohol und Collidindicarbonsäure eingetragen wurde, im Uebrigen aber, wie oben verfahren wurde, ein hellbraunes amorphes Salz. Dasselbe erwies sich als ausserordentlich hygroskopisch. Die Analyse lieferte Zahlén, die das Vorliegen des salzsauren Salzes der Hexahydrocollidindicarbonsäure wahrscheinlich machten.

Für $C_{10}H_{18}O_4NCl$

	Ber.	Gef.
% C	47,72	47,10
% H	7,21	6,87

Die Versuche, es völlig rein zu erhalten, misslangen jedoch; es war weder durch Umkrystallisieren eine Reinigung zu erzielen, noch irgend ein gut krystallisierendes Salz zu erhalten. Es wurde daher versucht, die freie Säure rein zu erhalten, zu welchem Zwecke zwei Gramm des salzsauren Salzes in wässriger Lösung mit der zur Entchlorung desselben und Bildung des Silbersalzes der hydrierten Säure nötigen Menge frisch gefällten Silberoxyds in der Kälte geschüttelt wurden. Das gebildete Silbersalz, das sich als löslich erwies, wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat vom Schwefelsilber eingedampft. Es hinterblieb ein amorphes, braunes, stark hygroskopisches Pulver. Bei der

Analyse wurden nun Zahlen gefunden, die auf eine Tetracarbonsäure deuteten.

Für $C_{10}H_{13}O_8N$

	Ber.	Gef.
% C	43,65	43,53; 43,34
% H	4,80	5,54; 5,40
% N	5,10	5,60; —

Als erheblich abweichend erscheint hier nur der Wert für Wasserstoff; eine Erklärung für dieses gänzlich unerwartete Resultat kann vielleicht in einer, in dieser Art allerdings sehr eigentümlichen, Oxydationswirkung des Silberoxyds gefunden werden, durch die zwei Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert worden sind.

Die in der Folge angestellten Versuche, grössere Mengen jenes oben erwähnten salzsauren Produktes zu erhalten, waren leider ohne jeden ersichtlichen Grund erfolglos, trotzdem Dutzende von Versuchen vorgenommen worden sind.

Ein genau nach der von Königs zur Reduction von $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure angewandten Methode angestellter Versuch hatte das Resultat, dass sich aus den das vermutete salzsaure Salz der neuen Säure enthaltenden alkoholischen Auszügen beim Eindampfen ein weisser Körper in unregelmässigen Krystallen abschied. Dieselben wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab

für $C_{10}H_{18}O_4NCl$

	Ber.	Gef.
% C	47,72	51,20
% H	7,21	8,14

woraus zu schliessen war, dass sich bei der Reduction zum Teil Carboxyl abgespalten hatte.

Die Mutterlauge wurde nun, da sie weder zum Erstarren noch Krystallisieren zu bringen war, in Wasser aufgenommen, mit der zur Bildung des Silbersalzes nötigen Menge frisch gefällten Silberoxyds entchlort, und das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch jetzt krystallisierte schon beim Eindampfen ein schwach gelb gefärbter Körper, zum Teil in langen Nadeln, zum Teil in zusammengewachsenen

Häufchen aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Versuche, durch Umkrystallisieren die beiden Krystallformen zu trennen, hatten keinen Erfolg. Die Analyse ergab

für $C_{10}H_{17}O_4N$

	Ber.	Gef.
% C	55,82	53,98; 53,94
% H	7,97	8,20; 8,23
% N	6,53	6,80; —

ein Resultat, das zwar wahrscheinlich machte, dass die Reduction zum Teil eingetreten sei, dass aber jedenfalls auf diesem Wege nicht zum Ziele zu gelangen war.

Erwähnt seien dann noch 2 Versuche, die Reduction auf electrischem Wege zu erreichen. Es wurden zu dem Zwecke 5 gr. Collidindicarbonsäure in möglichst wenig Natronlauge in einem Becherglase gelöst und mit Wasser verdünnt. Als Leitflüssigkeit für die Anode wurde eine in einer Thonzelle befindliche Lösung von Natriumsulfat benutzt. Als Electroden dienten Platinbleche von ca. $^1/_2$ decm. im Quadrat. Das ganze System wurde in einem constant auf 70—80 Grad erwärmten Wasserbade einem Strom von 3—4 Ampere 12 Stunden lang ausgesetzt. Es wurde sodann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, eingedampft und der weisse Rückstand zur Entfernung des Kochsalzes wiederholt mit wenig absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verjagen des Alkohols im Wasserbad hinterblieb ein völlig farbloses Salz, das sich bei der Analyse als das salzsaure Salz der völlig unveränderten Collidindicarbonsäure erwies. Auch eine Abänderung der Versuchsanordnung, indem bei im übrigen gleichen Verfahren zur Gewinnung einer möglichst grossen Oberfläche der Electroden zwei Platinbleche verwendet und zur Vermeidung allzustürmischer Wasserstoffentwicklung ein Strom von 0,5—1 Ampere 48 Stunden lang bei 50 -60 Grad zur Anwendung kam, führte zu keinem anderen Resultat. Auch jetzt erwies sich die Säure als völlig unverändert.

Diese Versuche waren bereits als erfolglos aufgegeben und hatten länger als ein Jahr geruht, als die Arbeit von Tafel[1]) über „Electrolytische Reduction schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung“ erschien. Geleitet von dem Wunsch, die Reduction von Collidindicarbonsäure zu erreichen, und in der Hoffnung, durch die Tafelsche Methode doch noch zu einem Resultat zu kommen, nahm ich die Versuche wieder auf.

Tafel benutzt zur Reduction Thonzellen, die mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen gasdicht verschlossen werden können. Durch die mittlere Durchbohrung reicht der Stiel der Bleikathode, durch die seitlichen ein Thermometer und ein schwach gebogenes Gasableitungsrohr. Durch Vergleich der dieser Reductionszelle entweichenden Menge Wasserstoff mit dem von einem der Reductionszelle völlig gleich construirten Wasserstoffvoltameter entwickelten Gasvolumen beobachtet Tafel Eintritt und Verlauf der Reduction. Beide Gasströme werden während gleicher Zeitdauer in einer und derselben pneumatischen Wanne aufgefangen. Bezüglich näherer Einzelheiten muss ich auf die oben genannte Abhandlung Tafel's hinweisen.

Die zur Reduction nötigen Zellen und Bleielectroden nebst Zubehör wurden von der Firma R. Hase in Hannover bezogen, die dieselben genau nach Tafel's Angaben herstellt. Die Thonzellen wurden zunächst mehrere Tage in verdünnte Natronlauge gelegt, sodann mit Wasser gewaschen, und nun zuerst grössere Mengen Wasser, dann verdünnte Salzsäure durch dieselben hindurchgesaugt. Nachdem die Zellen mehrere Tage in Salzsäure gelegen hatten, wurde wiederum Wasser hindurchgesaugt, und dieselben bei 100 Grad scharf getrocknet. Die Kathoden wurden in 20 %iger Schwefelsäure mit einer Stromstärke von ca. 2 Ampère pro 100 qcm. zu präparierender Fläche electrolytisch oxydiert. Nach viertelstündiger Oxydation wurde der Strom unterbrochen, die Kathode mit kaltem Wasser abgespült und dann in heisses Wasser gestellt, bis der braune Ueberzug

[1]) Z. phys. Ch. 34, 187.

in einen lehmgelben übergegangen war. Endlich wurde mit heissem Alkohol abgespült und die Kathoden durch einen übergeblasenen Luftstrom rasch getrocknet. Mit den also vorbereiteten Zellen wurde die Reduction in folgender Weise versucht.

Als Stromquelle diente eine Batterie von 36 Zellen in solcher Schaltung, dass auf jeden eingeschalteten Apparat 4—5 Volt trafen. Die Stromstärke variierte bei den einzelnen Versuchen zwischen 1,5 und 3 Ampère. Reductionszelle und Voltameter waren hintereinander geschaltet. Die Temperatur war bei den einzelnen Versuchen ca. 50 Grad, ca. 30 Grad und ca. 5 Grad im Kathodenraum, etwas höher als die des Bades, hielt sich aber meistens innerhalb weniger Grade recht constant.

Die vollständig zusammengesetzten Apparate wurden in ein Bad von der gewünschten constanten Temperatur gebracht, und die Stromleitungen gelegt, der Strom jedoch noch unterbrochen gelassen. Sodann wurde in den Anodenraum die Anodenflüssigkeit, eine 50%ige Schwefelsäure gebracht. Nach ca. 5 Minuten sind die Zellen völlig von der Säure durchdrungen und es wird dann noch einmal bis zum Zellenrand aufgefüllt. Sodann wurde unter Entfernung des Thermometers in die Reductionszelle die zu reduzierende Lösung, in das Voltameter die der zur Herstellung dieser Lösung nötigen gleiche Menge 50%iger Schwefelsäure mit einer Pipette eingefüllt. Da die Collidindicarbonsäure sich in der Säure nur sehr wenig löst, wurde sie meist vorher in Mengen von 3 oder 5 Gr. in die Zelle gebracht und nachher nur die Leitflüssigkeit, 25 ccm. 50%iger Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem sich die Temperatur des Kathodenraumes constant eingestellt hatte, wurde der Strom geschlossen und die erste Gasentnahme vorgenommen.

Bei allen Versuchen zeigte sich an der erheblichen Differenz zwischen den vom Voltameter und der Reductionszelle entwickelten Wasserstoffvolumina der sofortige Eintritt einer Reaction. Die Differenz der beiden Volumina nahm auch mit der Zeit gleichmässig ab, wie die halbstündlichen

Controllmessungen zeigten, und verschwand schliesslich bis auf ein durch Versuchsfehler bedingtes Minimum völlig. Letzere waren durch die sehr einfache Vorrichtung zum Einrücken der Messbüretten erklärlich. Die sehr kostspielige von Tafel zu seinen Versuchen eigens construierte pneumatische Wanne konnte ich mir nicht verschaffen.

Die Kathodenflüssigkeit zeigte sich am Ende der Versuche völlig klar, schwach gelb gefärbt. Sie wurde zunächst mit Kaliumcarbonat vorsichtig neutralisiert und eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde wiederholt mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung jeder Spur von Chlorkalium wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und eingedampft. Es hinterblieb ein in Form kleiner Sternchen krystallisierender Rückstand, der bei der Analyse das Vorliegen des salzsauren Salzes der unreduzierten Collidinmonocarbonsäure bestätigte.

Für $C_{10}H_{12}O_2NCl$

	Ber.	Gef.
% C	53,61	53,95
% H	6,00	5,96

0,1259 gr. Subst. gaben: 0,2490 gr. CO_2 und 0,0670 gr. H_2O.

Zu diesem Resultat führten alle Versuche nach der angegebenen Methode.

Ich habe dann noch einen Versuch gemacht, die Reduction nach Tafel's Angaben, aber in alkalischer Lösung vorzunehmen. Zu dem Zweck wurden 5 gr. Collidindicarbonsäure in 25 ccm. einer 30%igen Kalilauge gelöst, welch letztere auch als Anodenflüssigkeit diente. Im Uebrigen wurde ganz wie oben angegeben und bei einer Temperatur von 0—5 Grad gearbeitet. Auch hier machte sich momentan nach Schliessung des Stromkreises eine Reaction bemerkbar, die im Weiteren nur rascher verlief, als die in schwefelsaurer Lösung. Die Kathodenflüssigkeit wurde dann mit Salzsäure angesäuert und weiter, wie oben gesagt, behandelt. Die Analyse bestätigte auch hier das Vorliegen der Collidin-

monocarbonsäure. Es ist demnach bei allen diesen Versuchen eine Carboxylgruppe abgespalten und der, wie beobachtet, verbrauchte Wasserstoff zur Bildung von Monocarbonsäure und vermutlich Ameisensäure verwandt worden. Nachdem auch die Tafel'sche Methode einen Erfolg in der gewünschten Richtung nicht gebracht hatte, sind die Versuche aus Zeitmangel aufgegeben worden.

Ob nun die Schwierigkeiten, die sich zeigten, vielleicht in der Stellung der Carboxyle eine Erklärung finden, oder trotz der mannigfachen Variationen das Gelingen an Mängeln in der Versuchsanordnung scheiterte, muss dahingestellt bleiben. Wenn auch nicht behauptet werden kann und soll, dass die Gewinnung einer hexahydrierten ββ'-Pyridindicarbonsäure auf dem angegebenen Wege unmöglich ist, so ist sie doch jedenfalls mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Dafür scheint auch zu sprechen, dass Königs, der im Jahre 1896 bei der Veröffentlichung über hexyhydrierte αα'-Pyridindicarbonsäuren die Absicht ausspricht, als Repräsentanten einer ββ'-Dicarbonsäure die Collidindicarbonsäure zu reduzieren, bisher weder persönlich noch durch einen seinen Schüler ein Resultat hierüber veröffentlicht hat.

Die ausserordentlich zahlreichen, mit grossem Aufwand an Zeit und Mühe unternommenen Versuche machen es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass mit den bisher bekannten Methoden eine Reduction der Collidindicarbonsäure nicht erzielt werden kann, und sie werfen ein interessantes Licht auf die ganze Klasse der ββ'-Pyridindicarbonsäuren.

Die Resultate der nach der Tafel'schen Methode angestellten Versuche bieten aber ferner eine ungleich bequemere Darstellungsweise der Collidinmonocarbonsäure, als die zu diesem Zweck von Michael[1]) angegebene.

---

[1]) A. 225, 121.

Ueber Rechts- und Links- α-Aethylpiperidin.

Im Jahre 1888 veröffentlichte Ladenburg[1]) eine längere Abhandlung über Pyridin- und Piperidinbasen, in deren Verlauf auch die Darstellung des α-Aethylpiperidins beschrieben und seine Eigenschaften mitgeteilt werden.

Ladenburg hatte damals auch die Spaltung dieses Körpers in seine optisch activen Modificationen ausgeführt und als Wert des spezifischen Drehungsvermögens der Rechtsbase für die D-linie 6 Grad 57 Min. angegeben. Er war jedoch später zu der Ansicht gekommen, dass dieser Wert nicht der richtige sei, dass vielmehr das Drehungsvermögen erheblich grösser wäre.

Ich habe es daher auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Ladenburg unternommen, die Spaltung unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln und mit grösseren Mengen nochmals auszuführen.

Als Ausgangsmaterial wurden 50 gr. α-Aethylpyridin (Fraction 146—153 Grad) benutzt, das mir Herr Geheimrat Ladenburg gütigst zur Verfügung stellte. Dasselbe wurde aus einem Ladenburg'schen Siedekolben wiederholt sorgfältig fractioniert und auf diese Weise endlich 40 gr. einer zwischen 147 und 150 Grad siedenden Fraction erhalten. Nach dem Trocknen über Kali wurde dasselbe in 4 Portionen zu je 10 gr. mittelst Natrium und absolutem Alkokol reduziert. Die Ausbeute an salzsaurem Aethylpiperidin war eine sehr gute. Dasselbe wurde mittelst Kali zerlegt, die Base abdestilliert, getrocknet und ebenso wie oben die Pyridinbase, mehrfach fractioniert. Es resultierten so 25 gr. reines α-Aethylpiperidin vom Siedepunkt 142—145 Grad. Zur Spaltung sollte Rechts- und Linksweinsäure benutzt werden. Letzere wurde nach dem Verfahren von Marckwald[2]) gewonnen mit der Abänderung, dass nicht ½ Cinchonin, sondern 1 Cinchonin auf 2 Moleküle Säure angewandt wurden. Die Spaltung selbst wurde in folgender Weise

[1]) A. 247, 1—98. — [2]) Ber 29,1.

ausgeführt. Zu einer stark gekühlten concentriert wässrigen Lösung der berechneten Menge Rechtsweinsäure wurde langsam und tropfenweise unter stetem Umrühren die Base gegeben, bis jeder Geruch danach verschwunden war. Sodann wurde noch etwas eingedampft und zur Beschleunigung der Krystallisation ein Splitter von rechtsweinsaurem Rechts-α-Picolin eingetragen. Nach 2tägigem Stehen begann die Krystallisation und nach Verlauf von 8 Tagen war der grösste Teil der Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde scharf abgesaugt und das rechtsweinsaure Salz durch häufiges Umkrystallisieren gereinigt, bis es den constanten Schmelzpunkt 105,5 Grad zeigte.

Rechts α-Aethylpiperidin.

Das dergestalt gereinigte rechtsweinsaure Salz der Rechtsbase wurde nun durch Kali zerlegt, die Base abgehoben, getrocknet und abdestilliert. Sie zeigte hierbei einen Siedepunkt von 142—143,5 Grad. Bei der Untersuchung auf ihre optische Activität zeigte sie im Decimeter-Rohr eine Rechtsdrehung von — 14,83 Grad, woraus sich mit Hülfe des spezifischen Gewichtes, das zu 0,8680 bei 4 Grad festgestellt wurde, ein spezifisches Drehungsvermögen für die D-linie von 17 Grad 5 Minuten berechnet.

Links α-Aethylpiperidin.

Aus der Mutterlauge des rechtsweinsauren Salzes der Rechtsbase wurde durch Zerlegen mit Kali der Rest der Base abgeschieden und nach Absieden in derselben Weise wie oben mit Linksweinsäure versetzt. Das erhaltene linksweinsaure Salz wurde dann ebenfalls durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt Es musste dabei jedoch leider aus Mangel an Material auf die Erzielung eines constanten Schmelzpunktes verzichtet werden. Die aus dem linksweinsauren Salz durch Kali in Freiheit gesetzte Base ging bei der Destillation zum grössten Teil zwischen 138 und 142 Grad über. Da die erhaltene Menge zur Füllung des Decimeterrohres nicht ausreichte, musste die Linksbase im ½-Decimeterrohr polarisiert werden. Es ergab sich dabei eine

Linksdrehung von —6,480 Grad, woraus sich, analog wie oben, ein spezifisches Drehungsvermögen für die D-Linie von —14 Grad 55 Minuten berechnen lässt. Es ist also auch die Linksbase in wenn auch nur annähernder Reinheit erhalten worden.

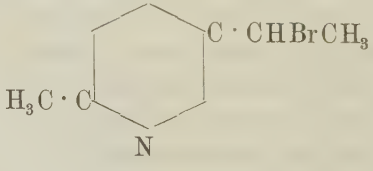
Der jetzt gefundene Wert für das spezifische Drehungsvermögen des α-Aethylpyridins liegt also ca. 10 Grad höher als der zuerst von Ladenburg angegebene, aber am niedrigsten von den drei der von Ladenburg gespaltenen alkylierten Piperidine. Eine Zusammenstellung der drei Werte ergiebt, dass das Drehungsvermögen vom α-Aethylpiperidin über das α-Propylpiperidin zum α-Methylpiperidin ansteigt.

α-Aethylpiperidin $17^0 5'$
α-Propylpiperidin $18^0 18'$ [1])
α-Methylpiperidin $36^0 54'$ [2])

Einwirkung von Brom auf α-Aethylpyridin.

Die Einwirkung von Brom auf Pyridinbasen und zwar auf Pyridin selbst, hat zuerst Hofmann[3]) studiert und gefunden, dass Brom im Pyridin nur unter sehr starkem Druck und bei hoher Temperatur Wasserstoff des Kerns zu ersetzen vermöge. Knudsen[4]) versuchte nun, Wasserstoff der Seitenkette eines Pyridinderivates durch Brom zu ersetzen, indem er zwar auch Druck, aber niedrigere Temperaturen anwandte. Er wählte zu seinen Versuchen das Aldehydcollidin und erhielt einen Körper, der an Stelle eines Wasserstoffatoms der Aethylgruppe ein Bromatom enthielt, das

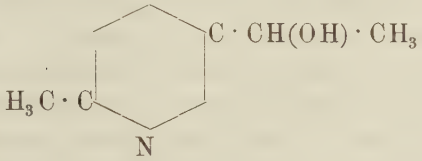
β-Bromaethyl-α-Picolin



[1]) Ber. 27, 3066. — [2]) Ber. 26, 860. — [3]) Ber. 12, 988. — [4]) Ber. 25, 2985.

Die Base selbst war nicht beständig, konnte aber durch ihr Picrat völlig identificiert werden. Durch Kochen desselben mit Wasser wurde das Brom durch Hydroxyl ersetzt und das

α-Picolyl-β'-Methylalkin



erhalten.

Dehnel[1]) veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Brom auf β-Picolin nach dieser Methode.

Ich habe nun nach dem Verfahren von Knudsen die gleichen Vorgänge beim α-Aethylpyridin untersucht.

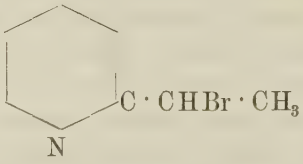
In einem Einschmelzrohr wurden zu 5 gr. concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung 5 gr. α-Aethylpyridin und darauf 15 gr. Brom (2 Mol. Brom auf 1 Mol. Base) gegeben. Das Rohr wurde sodann so lange auf 120 bis 130 Grad erhitzt, bis sich eine völlig gleichmässige hellbraune, keinerlei Schichten mehr zeigende Flüssigkeit gebildet hatte, was in der Regel nach 10—12 stündigem Erhitzen eingetreten war. Bei einem Vorversuch wurde 10 Stunden auf 140 Grad und 10 Stunden auf 150 Grad erhitzt. Es stellte sich aber später heraus, dass nicht nur bei dieser, sondern auch bei der Temperatur 125—30 Grad einzelne Röhren einen fast schwarzen, zum grossen Teil zersetzten Inhalt zeigten, während in anderen die Reaction kaum beendet war. Es empfiehlt sich jedenfalls, lieber bei niedrigerer Temperatur etwas länger zu erhitzen; beim Erhitzen im Wasserbad war jedoch selbst nach 48 Stunden keine Reaction eingetreten. Beim Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser in einen Kolben gespült, ca. 1 ctm. hoch Aether darüber geschichtet und so lange schweflige Säure zur Ent-

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.

fernung additionellen und überschüssigen Broms zugesetzt, bis der Geruch nach schwefliger Säure auch bei längerem Schütteln nicht mehr verschwand. Man übersättigt dann mit Sodalösung, hebt den wasserhellen Aether, der das Reactionsprodukt enthält, ab und schüttelt ihn wiederholt mit verdünnter Essigsäure, um noch vorhandenes unverändertes α-Aethylpyridin zu entfernen. Durch schwache Alkalilösung wird die in den Aether übergegangene Essigsäure wieder entfernt. Da die Brombase in Freiheit nicht beständig ist, so wird ihr Picrat hergestellt. Schon die ätherische Lösung der Base verursacht auf der Haut unerträgliches, lange anhaltendes Brennen und greift die Augen- und Nasenschleimhäute ausserordentlich an.

Picrat des α-Bromaethylpyridins

$C_7H_8NBr, C_6H_2(NO_2)_3OH$



Die ätherische Lösung der Base wurde mit ätherischer Picrinsäurelösung gefällt, und das Picrat durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Benzol gereinigt. Es krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in feinen, warzenförmig zusammengewachsenen Nadeln zum Schmelzpunkt 118 Grad.

Analyse für $C_{13}H_{11}N_4O_7Br$

	Ber.	Gef.
% C	37,60	37,80
% H	2,67	2,97
% Br	19,30	19,70

0,1358 gr. Substanz gaben
0,1883 gr. CO_2 und 0,0363 gr. H_2O
0,2438 gr. Substanz gaben
0,1132 gr. Ag Br.

Zur Gewinnung des Picrats des Alkins wurden je 10 gr. Picrat der Brombase mit ca. 250 gr. Wasser 2—3

Stunden am Rückflusskühler gekocht. Etwaige sich dabei abscheidende ölige Verunreinigungen werden dann heiss abfiltriert. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure grosse tafelförmige Krystalle aus, welche sich durch die Analyse als fast vollkommen reine Pikrinsäure erwiesen. Es hatte offenbar die anwesende Bromwasserstoffsäure die Base gebunden, und die Pikrinsäure als die schwächere Säure krystallisierte aus.

Zur Gewinnung des Alkins wurde daher die nach dem Kochen des Pierats der Brombase mit Wasser erhaltene wässrige Flüssigkeit mittelst Natronlauge neutralisiert und wiederholt (ca. 10—12 Mal) mit Aether und Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt die Rohbase, als braunes, leicht flüssiges Oel von pyridinartigem Geruch. Da die Ausbeute zur Destillation nicht ausreichte, wurde die Rohbase mit Salzsäure aufgenommen und eingeengt. Da das salzsaure Salz jedoch einen Syrup bildete, wurde das Gold- und Platinsalz dargestellt.

Das Platindoppelsalz

fällt in bräunlichen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser orangefarbene Täfelchen bilden. Dieselben sind unlöslich in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 175—176 Grad. Die Analyse bestätigte die Formel

$$(C_7H_9NO,HCl)_2PtCl_4$$

0,3157 gr. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0936 gr. Platin

	Ber.	Gef.
% Pt	29,72	29,65

Das Golddoppelsalz

krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser in feinen langen lanzetförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 123 Grad. Löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse lieferte auf die Formel

$C_7H_9NO \cdot AuCl_3 \cdot HCl$

stimmende Zahlen.

0,2331 gr. Substanz gaben 0,0992 gr. Au

0,3181 gr. Substanz gaben 0,2097 gr. CO_2 und 0,0668 gr. H_2O

	Ber.	Gef.
% Au	42,61	42,56
% C	18,15	17,98
% H	2,18	2,35

Es ist also auch für das α-Aethylpyridin der Eintritt und Verlauf der gleichen Reaction wie beim Aldehydcollidin und beim β-Picolin nachgewiesen.

Ueber die Ausbeuten sei bemerkt, dass sie ausserordentlich schlecht sind. Aus 30 gr. α-Aethylpyridin resultierten 25 gr. Picrat der Brombase und ca. 1 gr. Rohalkin. Aus diesem Grunde musste auch auf die Gewinnung des freien Alkins verzichtet werden.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Hans Frese, evangelischer Konfession, am 7. October 1874 zu Hamburg als Sohn des practischen Arztes Dr. med. Karl Frese und seiner Ehefrau Marie, geb. von Witzleben. In meiner Vaterstadt besuchte ich bis zum Herbst 1892 die Gelehrtenschule des Johanneums, von da ab das Matthias Claudius-Gymnasium in Wandsbek, das ich im Herbst 1895 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte sodann vier Semester in Halle, darauf in Breslau Naturwissenschaften, besonders Chemie. Am 4. Febr. 1899 bestand ich das Verbandsexamen. Vom 1. Jan. bis zum October 1900 war ich Assistent an der agriculturchemischen Versuchsstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schlesien. Seitdem bin ich Assistent am chemischen Institut der Kgl. Universität. Am 17. Juli 1901 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Baeumker, Baumert, Conrad, Doebner, Dorn, Freudenthal, Heydweiller, Ladenburg, Lüdecke, O. E. Meyer, Schmidt, Vaihinger, Volhard, Wolf.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. C. Beyer's Ansicht über den Mechanismus der Hantzsch'schen Pyridinsynthese darf als die richtige bezeichnet werden.

2. Die von Nencki und Zaleski aufgestellte Constitutionsformel des Hämins kann nur als eine vorläufige bezeichnet werden.

3. Die Tafel'sche Reductionsmethode ist ebensowenig wie die bisher bekannten auf sämtliche Fälle anwendbar.

4. Die von der hamburgischen Rhederei kürzlich begonnene Ausdehnung deutscher Schifffahrtslinien auch auf den stillen Ocean muss als von weittragender Bedeutung für Deutschlands Handelsbeziehungen bezeichnet werden.